

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-131395
(P2001-131395A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/3477		5/3477	
5/5399		5/5399	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-317857	(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 東京都中央区京橋一丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年11月9日 (1999.11.9)	(72) 発明者	東島 利之 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

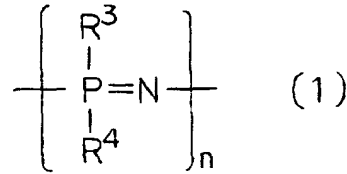
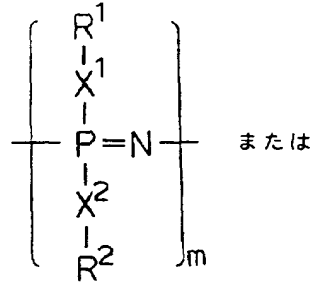
【目的】 成形加工時の腐食性ガスの発生および燃焼時の刺激性ガス・腐食性ガス・黒煙の発生を飛躍的に抑制し、且つ機械的特性、耐加水分解性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、(B) ホスホニトリル化合物5～50重量部、(C) 熱可塑性フェノール系樹脂3～40重量部および(D) 強化充填材を含む難燃性ポリエステル樹脂組成物であって、(D) 強化充填材の割合が該難燃性ポリエステル樹脂組成物の0～50重量%である難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、(B) ホスホニトリル化合物5～50重量部、(C) 熱可塑性フェノール系樹脂3～40重量部および(D) 強化充填材を含む難燃性ポリエステル樹脂組成物であって、(D) 強化充填材の割合が該難燃性ポリエステル樹脂組成物の0～50重量%である難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性ポリエステル樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートとポ*10



(X¹及びX²は、それぞれ、O、SまたはN-Hを表し、R¹～R⁴は、それぞれ、炭素数20以下のアリアル基、炭素数1～20のアルキル基または炭素数20以下のシクロアルキル基を表し、nおよびpは、それぞれ、12以下の整数を表す。)

【請求項4】 (C) 熱可塑性フェノール系樹脂が、ノボラックフェノールであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、(E) 窒素含有有機化合物1～20重量部を更に含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、(F) フッ素樹脂0.1～2重量部を更に含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 (D) 強化充填材が、ガラス繊維であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリエステル樹脂組成物に関し、詳しくは、機械的強度と耐加水分解性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物及び該難燃性ポリエステル樹脂組成物からなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル樹脂は、熱可塑性樹脂の中でも電気特性に優れており、電気電子部品や自動車部品

* リオキシテトラメチレングリコールとからなるポリエステルエラストマーおよびポリエチレンテレフタレートの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 (B) ホスホニトリル化合物が、下記一般式(1)で表される基を有するホスホニトリル化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【化1】

等に広く使用されている。こうした分野においてはUL規格に規定される難燃性が多くの場合求められ、一般的にハロゲン/アンチモン系難燃剤等に代表される難燃剤により難燃性を付与することが以前より知られている。しかし、ハロゲン/アンチモン系化合物の添加により燃焼時に臭化水素や塩化水素ガスに加え黒煙を多量に発生するという欠点が指摘されている。

【0003】非ハロゲン系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の含水無機化合物が一般に知られている。しかし、これらの含水無機化合物はハロゲン系難燃剤に対し難燃化効果が乏しく、相対的に多量に添加する必要があり、そのために機械的強度や成形性を著しく損なうという欠点を有している。

【0004】トリアジン環を有する窒素化合物を使用する方法は、難燃効果が低いのみならず、機械的強度を著しく低下させたりするなどの問題を有している。磷酸エステルを使用する方法も知られているが、ハロゲン系難燃剤に比較し難燃効果が小さいため相対的に多量の添加量を必要とし、機械的強度の低下や耐加水分解性の低下を生じる。赤燐化合物は難燃効果が比較的大きく、適切な表面処理を施すことにより耐加水分解性の低下もほとんど見られなくなるものの、ポリブチレンテレフタレートにおいては高度な難燃性を得るには多量の添加量を必要とし、機械的強度の低下や金型腐食が生じる。

【0005】ノンハロゲンの難燃性ポリエステル系樹脂組成物としては、例えば、特開平7-278267号公報には、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を熔融反応した難燃剤を配合した樹脂組成物が開示されており、特開平9-249800号公報には、ポリエステル樹脂、磷酸エステル及びノボラック型フェ

ノール樹脂よりなるより樹脂組成物が開示されているが、こうした樹脂組成物においても、機械的強度や耐加水分解性の点では必ずしも満足できるものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、臭素原子や塩素原子を含有しない難燃剤を使用することで成形加工時の腐食性ガスの発生および燃焼時の刺激性ガス・腐食性ガス・黒煙の発生を飛躍的に抑制し、且つ機械的特性、耐加水分解性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、(B)ホスホニトリル化合物5～50重量部、(C)熱可塑性フェノール系樹脂3～40重量部および(D)強化充填材を含む難燃性ポリエステル樹脂組成物であって、

(D)強化充填材の割合が該難燃性ポリエステル樹脂組成物の0～50重量%である難燃性ポリエステル樹脂組成物に存する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における(A)熱可塑性ポリエステル樹脂としては、少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸成分を主たる酸成分とし、少なくとも1種のグリコール成分またはオキシカルボン酸の重縮合により得られる熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましく、具体例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートとポリオキシテトラメチレングリコールとからなるポリエステルエラストマー、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられ、好ましくは、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレ*

*フタレートとポリオキシテトラメチレングリコールとからなるポリエステルエラストマーおよびポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度は、好ましくは0.4以上である。

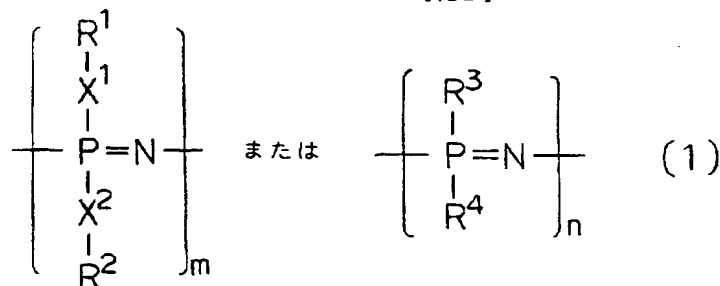
【0009】芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデシン2酸、またはこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。中でも芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、特にテレフタル酸またはテレフタル酸ジエステルが好ましい。

【0010】グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の炭素数2～10の α , ω -アルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。中でもエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の α , ω -アルキレングリコールが好ましい。またポリエステルを形成する全酸成分または全ジオール成分の70mol%以上が単一成分であれば任意の共重合体であってもよい。更にポリエステル60重量%以上とポリカーボネート、ABS樹脂等の他の熱可塑性樹脂40重量%以下との混合物であっても本発明に適用することができる。

【0011】本発明における(B)ホスホニトリル化合物としては、下記一般式(1)で表される基を有する化合物が好ましい。

【0012】

【化2】



【0013】 X^1 及び X^2 は、それぞれ、O(酸素原子)、S(イオウ原子)またはN-H(水素原子が1個結合した窒素原子)を表し、好ましくは、OまたはN-Hであり、より好ましくは、Oである。 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、炭素数20以下のアリール基、炭素数1～20のアルキル基または炭素数20以下のシクロアルキル基を表し、具体例としては、メチル、エチル、ブチル、ヘ

キシル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ナフチル等が挙げられる。 n および p は、それぞれ、12以下の整数を表し、好ましくは、3～10であり、より好ましくは3または4である。また、ホスホニトリル化合物は線状重合体であることが好ましい。

【0014】ホスホニトリル化合物の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、5～50重量

部である。ホスホニトリル化合物の含有量が5重量部未満であると樹脂組成物の難燃性が不十分となり、50重量部を越えると機械的物性、耐加水分解性、成形性が低下する。ホスホニトリル化合物の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、好ましくは8~40重量部であり、より好ましくは10~30重量部である。

【0015】本発明における(C)熱可塑性フェノール系樹脂としては、過剰のフェノールとホルムアルデヒドとを反応させた可溶性の樹脂が挙げられ、ヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤を添加していない樹脂である。フェノールとホルムアルデヒドより得られる熱可塑性フェノール樹脂の他に、アルキル基、ベンジル基等で置換された変成フェノール樹脂やフェノールの代わりにクレゾールを用いるクレゾール樹脂を使用することもできる。熱可塑性フェノール系樹脂としては、好ましくは、ノボラックフェノールが挙げられる。

【0016】熱可塑性フェノール系樹脂の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、3~40重量部である。熱可塑性フェノール系樹脂の含有量が3重量部未満であると難燃効果が不十分であり、40重量部を越えると機械的特性が低下する。熱可塑性フェノール系樹脂の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、好ましくは3~35重量部である。

【0017】本発明における(D)強化充填材としては、有機充填材および無機充填材が挙げられ、具体例としては、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ミルドファイバー、アルミナ繊維、炭素繊維、アラミド繊維、酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、窒化硼素、チタン酸カリウミスカ等が挙げられ、好ましくは無アルカリガラスのガラス繊維が挙げられる。強化充填材は、熱可塑性ポリエステル樹脂との界面密着性を向上させるため、シラン系またはチタン系のカップリング剤等で予備処理したものを用いるのが好ましい。

【0018】強化充填材の含有割合は、難燃性ポリエステル樹脂組成物全体に対し、0~50重量%、好ましくは5~45重量%である。強化充填材を含有することで機械的強度が向上するが、含有量が150重量部を越えると流動性が不十分である。強化充填材の含有割合は、難燃性ポリエステル樹脂組成物全体に対し、好ましくは5~45重量%である。

【0019】本発明における(E)窒素含有有機化合物は、メラミン、シアヌル酸等のトリアジン系化合物、メラミンの2量体であるメラム及び3量体であるメレム等が挙げられ、好ましくは、メラミンとシアヌル酸との塩、メラム及びメレム等が挙げられる。

【0020】窒素含有有機化合物の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、好ましくは、1~20重量部である。窒素含有有機化合物の含有量が1

重量部未満であると難燃性の向上効果が十分でなく、20重量部を越えると機械的特性が低下しやすい。

【0021】本発明における(F)フッ素樹脂は、垂れ落ち防止の効果を有するフッ素原子を分子中に有する重合体であり、具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン等のフッ素化ポリオレフィン等が挙げられ、好ましくはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。

【0022】フッ素樹脂の含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し、好ましくは0.1~2重量部であり、より好ましくは0.1~1.5重量部である。フッ素樹脂を含有することで燃焼時の滴下防止能が向上するが、2重量部を越えると流動性や機械的性質が低下しやすい。

【0023】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物には、公知の添加剤等を配合することもできる。添加剤としては、顔料、酸化防止剤、熱安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、触媒失活剤、滑剤、帯電防止剤、色調改良剤、発泡剤、可塑剤、核剤等が挙げられる。

【0024】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造方法としては、公知の方法が適用でき、例えば、ブレンダーやミキサー等を用いてドライブレンドする方法、押出機を用いて熔融混合する方法等が挙げられるが、通常は、スクリュウ押出機を用いて熔融混合してストランドに押し出し、ペレット化する方法が好適である。

【0025】本発明の成形品は、難燃性ポリエステル樹脂組成物のペレットを用いて、通常、射出成形することにより得ることができる。射出成形方法としては、公知の方法が適用できる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例においては次に記載の原材料を用いた。

(1) 引張強度：射出成形により得たダンベル試験片についてASTM D-638に従い引張破断強度を測定した。

【0027】(2) 難燃性：射出成形により得た難燃性試験用試験片(厚み：1.6mm)について、アンダーライターズラボラトリーズ(Underwriter's Laboratories Inc.)のUL-94規格垂直燃焼試験により実施した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。

(3) 耐加水分解性：射出成形により得た引張ダンベル試験片を、121℃×2気圧の条件下で50時間処理した後、ASTM D-638に従い引張破断強度を測定

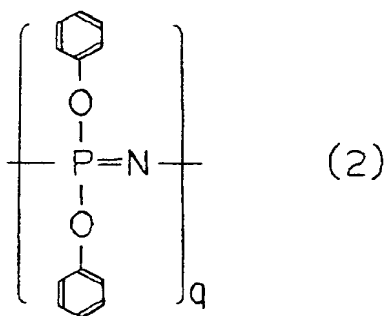
した。

【0028】(4) ポリブチレンテレフタレート：固有粘度0.95、三菱化学(株)製。(以下、「PBT」と称することもある。)

(5) ホスホニトリル化合物：下記化学式(2)で表されるホスホニトリル化合物。

【0029】

【化3】



【0030】式(2)において、qは3および4である。

*

表-1

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
PBT (重量部)	100	100	100	100
ホスホニトリル化合物 (重量部)	30	25	25	30
磷酸エステル (重量部)				
熱可塑性フェノール樹脂 (重量部)	20	20	20	20
シアヌル酸メラミン (重量部)		5		
メレム (重量部)			5	
PTFE (重量部)				0.5
GF (重量%)	30	30	30	30
UL94 (2.5mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
引張強度 (MPa)	120	115	118	120
加水分解テスト後の引張強度 (MPa)	70	68	69	70

【0033】【比較例1~3】表-1に示す各成分を表-1に示す割合でブレンドし、実施例1と同様にしてペレット化した。このペレットについて、実施例1と同様にして射出成形を行った。評価結果を表-1に示す。

【0034】

【表2】

表-2

	比較例-1	比較例-2	比較例-3
PBT (重量部)	100	100	100
ホスホニトリル化合物 (重量部)			30
磷酸エステル (重量部)		25	
熱可塑性フェノール樹脂 (重量部)	20	20	
シアヌル酸メラミン (重量部)	5	5	
メレム (重量部)			
PTFE (重量部)			
GF (重量%)	30	30	30
UL94 (2.5mm)	HB	V-1	V-2
引張強度 (MPa)	130	90	120
PCT後の引張強度 (MPa)	72	45	70

* (6) 磷酸エステル：PX200、大八化学(株)製。

(7) 熱可塑性フェノール樹脂：ノボラックフェノール、住友デュレス(株)製。

(8) シアヌル酸メラミン：三菱化学(株)製。

(9) メレム：日産化学工業(株)製。

(10) ポリテトラフルオロエチレン：ポリフロンFA500、ダイキン工業(株)製。(以下、「PTFE」と称することもある。)

(11) 強化充填材：ガラス繊維、日本電気硝子(株)

製。(以下、「GF」と称することもある。)

【0031】【実施例1~4】表-1に示す各成分を表-1に示す割合でブレンドし、30mmのベント式2軸押出機(TEX-30C)を用いて260℃にて熔融混練した後、ストランドに押し出してペレット化した。このペレットについて、射出成形機とASTM成形用金型、UL-94燃焼試験片用金型、成形温度255℃、金型温度80℃で射出成形を行った。評価結果を表-1に示す。

【0032】

【表1】

【0035】実施例1から、ホスホニトリル化合物と熱可塑性フェノール樹脂とが配合されたものは、引張強度が高く、難燃性に優れ、且つ耐加水分解性にも優れていることがわかる。実施例2~4から、ホスホニトリル化合物と熱可塑性フェノール樹脂とに加え更にシアヌル酸

メラミン、メレム又はPTFEが配合されたものも、引張強度が高く、難燃性に優れ、且つ耐加水分解性にも優れていることがわかる。比較例1から、ホスホニトリル化合物を含有していない場合は難燃性が低いことがわかり、比較例2から、熱可塑性フェノール樹脂、燐酸エステルおよびシアヌル酸メラミンを配合したものは難燃性が低いのみならず引張強度および耐加水分解性が不十分であることがわかる。比較例3からは、ホスホニトリル化合物が配合されても熱可塑性フェノール樹脂を含有しない場合は難燃性が低いことがわかる。

*10

*【0036】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、非ハロゲン系難燃剤により難燃化することにより成形時及び燃焼時に毒性及び腐食性のガス発生を抑制し、且つ機械的特性、耐加水分解性、成形性及び難燃性に優れており、コネクタ、リレー、トランス部材、ケース部材、コイルボビン等の薄肉・小型な電気電子機器部品、自動車部品、機械部品等において極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード (参考)

C 0 8 K 7/14
// (C 0 8 L 67/02
61:06
27:12)

C 0 8 K 7/14
(C 0 8 L 67/02
61:06
27:12)

(72)発明者 斉藤 良

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチック株式会
社技術センター内

F ターム (参考) 4F071 AA26 AA30 AA41 AA45 AA46

AA47 AA56 AA68 AB03 AB17
AB20 AB21 AB24 AB27 AB28
AC12 AC15 AE07 AE17 BB05
BC07

4J002 BD13Z BD14Z BD15Z BD16Z
BE04Z CC03X CC04X CC05X
CC07X CF051 CF061 CF071
CF081 CF171 CL06Y CQ01U
DA017 DE077 DE137 DE147
DE187 DE237 DG047 DK007
DL007 EU188 EW156 FA017
FA04Y FA047 FA067 FA087
FD01Y FD017 FD138 GM00
GN00 GQ00

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131395

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C08J 5/00
C08K 3/00
C08K 5/3477
C08K 5/5399
C08K 7/14
//(C08L 67/02
C08L 61:06
C08L 27:12)

(21)Application number : 11-317857

(71)Applicant : MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS
CORP

(22)Date of filing : 09.11.1999

(72)Inventor : HIGASHIJIMA TOSHIYUKI
SAITO MAKOTO

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant polyester resin composition which greatly controls the generation of a corrosive gas, when molded, and the generation of irritative gas.corrosive gas.black smoke, when burnt, and has excellent mechanical characteristics and hydrolysis resistance.

SOLUTION: This flame-retardant polyester resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic polyester resin, (B) 5 to 50 pts.wt. of a phosphonitrile compound, (C) 3 to 40 pts.wt. of a thermoplastic phenolic resin, and (D) a reinforcing filler, wherein the rate of (D) the reinforcing filler is 0 to 50 wt.% of the flame-retardant polyester resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

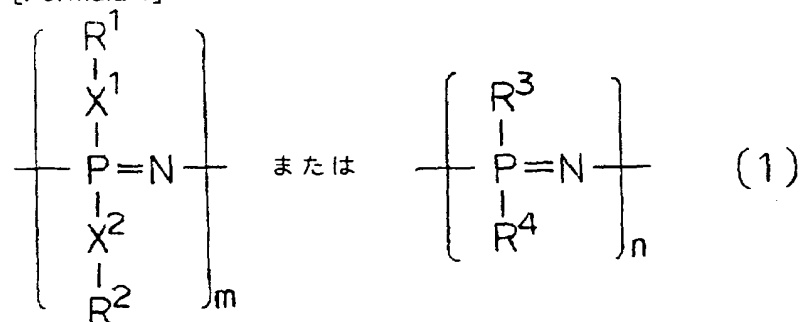
[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The fire-resistant polyester resin constituent whose rate of (D) strengthening filler it is the fire-resistant polyester resin constituent which contains the (B) phospho nitril compound 5 - 50 weight sections, (C) thermoplasticity phenol system resin 3 - 40 weight sections, and (D) strengthening filler to the thermoplastic polyester resin 100 weight section, and is 0 - 50% of the weight of this fire-resistant polyester resin constituent.

[Claim 2] The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 characterized by thermoplastic polyester resin being at least one sort chosen from the group of the polyester elastomer which consists of a polybutylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, and a polyoxy tetramethylene glycol, and a polyethylene terephthalate.

[Claim 3] (B) The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 or 2 characterized by a phospho nitril compound being a phospho nitril compound which has the basis expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



(X1 and X2 express O, S, or N-H, respectively, R1-R4 express a 20 or less-carbon number aryl group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, or a 20 or less-***** cycloalkyl machine, respectively, and n and p express 12 or less integer, respectively.)

[Claim 4] (C) The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 3 with which a thermoplastic phenol system resin is characterized by being a novolak phenol.

[Claim 5] The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 4 characterized by containing further (E) nitrogen content organic compound 1 - 20 weight sections to the thermoplastic-polyester 100 weight section.

[Claim 6] The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 5 characterized by containing further the (F) fluororesin 0.1 - 2 weight sections to the thermoplastic polyester resin 100 weight section.

[Claim 7] (D) The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 6 with which a strengthening filler is characterized by being a glass fiber.

[Claim 8] Mold goods which come to fabricate a fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the mold goods which consist of a fire-resistant polyester resin constituent and this fire-resistant polyester resin constituent excellent in a mechanical strength and adding-water-proof resolvability in detail about a fire-resistant polyester resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyester resin is excellent in the electrical property also in thermoplastics, and is widely used for electric electronic parts, autoparts, etc. it asks, when the fire retardancy specified to UL in such a field is many, and giving fire retardancy generally by flame retarders boiled and represented, such as a halogen / antimony system flame retarder, is known for some time. However, the fault of generating a black smoke so much by addition of a halogen / antimony system compound at the time of combustion in addition to a hydrogen bromide or hydrogen chloride gas is pointed out.

[0003] Generally as a non-halogen system flame retarder, water inorganic compounds, such as an aluminum hydroxide and a magnesium hydroxide, are known. However, to a halogen system flame retarder, these water inorganic compounds are scarce, the flameproofing effect needs to add them so much relatively, and it has the fault of spoiling a mechanical strength and a moldability remarkably for the reason.

[0004] The method of using the nitride which has a triazine ring has the problem of a fire-resistant effect reducing not only a low but a mechanical strength remarkably. Although how to use a phosphoric ester is also learned, since the fire-resistant effect is small as compared with a halogen system flame retarder, a lot of additions are needed relatively, and the fall of a mechanical strength and the fall of adding-water-proof resolvability are produced. A red phosphorus compound needs a lot of additions for acquiring advanced fire retardancy in the polybutylene terephthalate of what a fire-resistant effect is comparatively large, and most falls of adding-water-proof resolvability are no longer regarded as by performing suitable surface treatment, and the fall metallurgy type corrosion of a mechanical strength produces it.

[0005] The resin constituent which blended with JP,7-278267,A the flame retarder which carried out the melting reaction of a polyester system resin, an epoxy resin, and the phenol resin as a fire-resistant polyester system resin constituent of a non halogen, for example is indicated. Although the resin constituent was indicated by JP,9-249800,A rather than it consisted of polyester resin, a phosphoric ester, and novolak type phenol resin, in such a resin constituent, it was not what can not necessarily be satisfied in respect of a mechanical strength or adding-water-proof resolvability.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the fire-resistant polyester resin constituent which suppressed generating of the corrosive gas at the time of a fabricating operation, and generating of the irritant gas, corrosive gas, and black smoke at the time of combustion by leaps and bounds by using the flame retarder which contains neither a bromine atom nor a chlorine atom, and was excellent in a mechanical property and adding-water-proof resolvability.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Made in order that this invention may solve an above-mentioned

problem, to the (A) thermoplasticity polyester resin 100 weight section, the summary is a fire-resistant polyester resin constituent containing the (B) phospho nityl compound 5 - 50 weight sections, (C) thermoplasticity phenol system resin 3 - 40 weight sections, and (D) strengthening filler, and consists in the fire-resistant polyester resin constituent whose rate of (D) strengthening filler is 0 - 50% of the weight of this fire-resistant polyester resin constituent.

[0008] Hereafter, this invention is explained in detail. As (A) thermoplasticity polyester resin in this invention The thermoplastic polyester resin which uses at least one sort of aromatic dicarboxylic-acid components as a main acid component, and is obtained according to the polycondensation of at least one sort of glycol components or a hydroxy acid is desirable. The polyester elastomer which consists of a polybutylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, and a polyoxy tetramethylene glycol as an example, Polybutylene naphthalate, polycyclohexanedimethanolterephthalate, a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, etc. are mentioned. preferably A polyester elastomer, a polyethylene terephthalate, etc. which consist of a polybutylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, and a polyoxy tetramethylene glycol are mentioned. The intrinsic viscosity of thermoplastic polyester resin is 0.4 or more preferably.

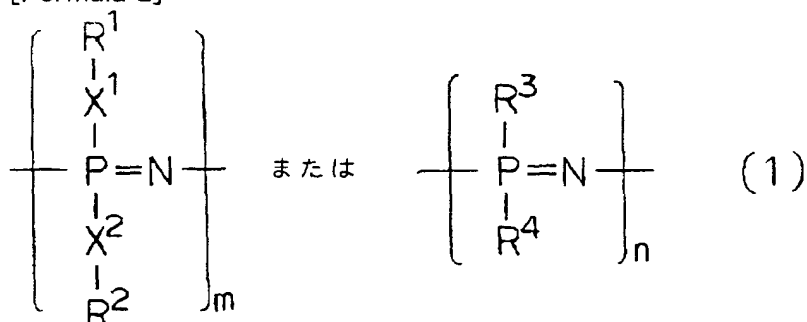
[0009] As an aromatic dicarboxylic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 7-naphthalene dicarboxylic acid, a diphenyl dicarboxylic acid, an adipic acid, a sebacic acid, Dodi Singh 2 acids, or these ester formation nature derivatives are mentioned, for example. Especially, aromatic dicarboxylic acids or these ester formation nature derivatives are desirable, and a terephthalic acid or a terephthalic-acid diester is especially desirable.

[0010] As a glycol component, the carbon numbers 2-10alpha, such as ethylene glycol, a trimethylene glycol, a tetramethylene glycol, a pentamethylene glycol, and a hexamethylene glycol, omega-alkylene glycol, neopentyl glycol, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, bisphenol A polyoxy ethylene glycol, polyoxy tetramethylene glycols, or these ester formation nature derivatives are mentioned, for example. alpha, such as ethylene glycol, 1, and 4-butanediol, and omega-alkylene glycol are desirable especially. Moreover, you may be arbitrary copolymers as long as more than 70mol% of all the acid components that form polyester, or all diol components is a single component. Furthermore, even if it is 40 or less % of the weight [of other thermoplastics, such as 60 % of the weight or more of polyester a polycarbonate, and ABS plastics,] mixture, it is applicable to this invention.

[0011] The compound which has the basis expressed with the following general formula (1) as a (B) phospho nityl compound in this invention is desirable.

[0012]

[Formula 2]



[0013] O (oxygen atom), S (sulfur atom), or N-H (nitrogen atom which one hydrogen atom combined) is expressed, and X1 and X2 are O or N-H, and they are O more preferably, respectively. R1-R4 express a 20 or less-carbon number aryl group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, or a 20 or less-***** cycloalkyl machine, respectively, and a methyl, ethyl, butyl, a hexyl, cyclohexyl, a phenyl, a benzyl, a naphthyl, etc. are mentioned as an example. 12 or less integer is expressed, and n and p are 3-10, and are 3 or 4 more preferably, respectively. Moreover, as for a phospho nityl compound, it is desirable that it is a linear polymer.

[0014] The content of a phospho nityl compound is 5 - 50 weight section to the thermoplastic polyester resin 100 weight section. The fire retardancy of a resin constituent becomes that the content of a phospho nityl compound is under 5 weight sections inadequate, and if 50 weight sections are exceeded, adding-water-proof [mechanical physical properties and] resolvability and a moldability will

fall. The content of a phospho nitryl compound is 8 – 40 weight section preferably to the thermoplastic polyester resin 100 weight section, and is 10 – 30 weight section more preferably.

[0015] It is the resin which the resin of fusibility to which a superfluous phenol and superfluous formaldehyde were made to react as a (C) thermoplasticity phenol system resin in this invention is mentioned, and has not added curing agents, such as a hexamethylenetetramine. The cresol resin which uses cresol instead of the conversion phenol resin replaced by the alkyl group, the benzyl, etc. other than the thermoplastic phenol resin obtained from a phenol and formaldehyde or a phenol can also be used. As a thermoplastic phenol system resin, a novolak phenol is mentioned preferably.

[0016] Thermoplastic phenol system resins content is 3 – 40 weight section to the thermoplastic polyester resin 100 weight section. If a fire-resistant effect is inadequate in thermoplastic phenol system resins content being under 3 weight sections and 40 weight sections are exceeded, a mechanical property will fall. Thermoplastic phenol system resins content is 3 – 35 weight section preferably to the thermoplastic polyester resin 100 weight section.

[0017] As a (D) strengthening filler in this invention, an organic filler and an inorganic filler are mentioned, as an example, a glass fiber, glass flakes, a glass bead, a milled fiber, an alumina fiber, a carbon fiber, an aramid fiber, titanium oxide, a magnesium oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, a boron nitride, a titanate-acid potash whisker, etc. are mentioned, and the glass fiber of an alkali free glass is mentioned preferably. As for a strengthening filler, it is desirable to use what carried out preliminary processing by the coupling agent of a silane system or a titanium system etc. in order to raise interface adhesion with thermoplastic polyester resin.

[0018] The content rate of a strengthening filler is 5 – 45 % of the weight preferably zero to 50% of the weight to the fire-resistant whole polyester resin constituent. Although a mechanical strength improves by containing a strengthening filler, a fluidity is inadequate if a content exceeds the 150 weight sections. The content rate of a strengthening filler is 5 – 45 % of the weight preferably to the fire-resistant whole polyester resin constituent.

[0019] MEREMU which is MERAMU and the trimer whose (E) nitrogen content organic compound in this invention is the dimer of triazine system compounds, such as a melamine and a cyanuric acid, and a melamine is mentioned, and the salt of a melamine and a cyanuric acid, MERAMU, MEREMU, etc. are mentioned preferably.

[0020] The content of a nitrogen content organic compound is 1 – 20 weight section preferably to the thermoplastic polyester resin 100 weight section. If the fire-resistant improvement effect is not enough and exceeds 20 weight sections with the content of a nitrogen content organic compound being under 1 weight section, a mechanical property will tend to fall.

[0021] the (F) fluororesin in this invention is a polymer which has in a molecule the fluorine atom which has the effect of lappet omission prevention, as an example, the fluoridation polyolefine which are a polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene / perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, a tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene copolymer, a fluoride vinylidene, etc. is mentioned, and a polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene copolymer is mentioned preferably

[0022] The content of a fluororesin is 0.1 – 2 weight section preferably to the thermoplastic polyester resin 100 weight section, and is the 0.1 – 1.5 weight section more preferably. Although the dropping prevention ability at the time of combustion improves by containing a fluororesin, if 2 weight sections are exceeded, a fluidity and a mechanical property will tend to deteriorate.

[0023] A well-known additive etc. can also be blended with the fire-resistant polyester resin constituent of this invention. As an additive, a stain pigment, an antioxidant, a thermostabilizer, a release agent, an ultraviolet ray absorbent, a catalyst quencher, lubricant, an antistatic agent, a color tone improvement agent, a foaming agent, a plasticizer, a nucleating additive, etc. are mentioned.

[0024] Although the method of applying a well-known method as the manufacture method of the fire-resistant polyester resin constituent of this invention, for example, carrying out dryblend using a blender, a mixer, etc., the method of carrying out melting mixture using an extruder, etc. are mentioned, usually, melting mixture is carried out using a screw extruder, it extrudes to a strand, and the method of pelletizing is suitable.

[0025] The mold goods of this invention can usually be obtained by carrying out injection molding using the pellet of a fire-resistant polyester resin constituent. As the injection-molding method, a well-known method is application, and it is **.

[0026]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. In addition, the raw material of a publication was used for the degree in the example and the example of comparison.

(1) Tensile strength : it is ASTM about the dumbbell specimen obtained with injection molding. **** breaking strength was measured according to D-638.

[0027] (2) Fire retardancy : it carried out by UL-94 specification vertical firing examination of Underwriters Laboratories (Underwriter's Laboratories Inc.) about the test piece for fire-resistant sex test (thickness : 1.6mm) obtained with injection molding. Fire-resistant level falls in order of V-0>V-1>V-2>HB.

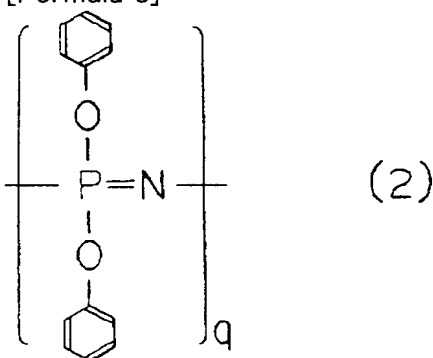
(3) Adding-water-proof resolvability : ASTM after processing the **** dumbbell specimen obtained with injection molding under the conditions of 121 degree-Cx2 atmospheric pressure for 50 hours **** breaking strength was measured according to D-638.

[0028] (4) Polybutylene terephthalate : intrinsic viscosity 0.95, Mitsubishi Chemical make. ("PBT" may be called hereafter)

(5) Phospho nitryl compound : the phospho nitryl compound expressed with the following chemical formula (2).

[0029]

[Formula 3]



[0030] In a formula (2), q is 3 and 4.

(6) Phosphoric ester : P X200, product made from Large 8 Chemistry.

(7) Thermoplastic phenol resin : a novolak phenol, the product made from Sumitomo DEYUREZU.

(8) Cyanuric-acid melamine : Mitsubishi Chemical make.

(9) MEREMU : Nissan Chemical Industries, Ltd. make.

(10) Polytetrafluoroethylene : poly chlorofluorocarbon FA 500, Daikin Industries, LTD. make. ("PTFE" may be called hereafter)

(11) Strengthening filler : a glass fiber, Nippon Electric Glass Co., Ltd. make. ("GF" may be called hereafter)

[0031] [Examples 1-4] It blended at a rate which shows each component shown in Table -1 in Table -1, and after carrying out melting kneading at 260 degrees C using a 30mm vent formula biaxial extruder (TEX-30C), it extruded and pelletized to the strand. this pellet -- an injection molding machine and ASTM fabrication -- public funds -- type and the piece of UL-94 combustion test -- public funds -- injection molding was performed at type, the molding temperature of 255 degrees C, and 80 degrees C of die temperatures An evaluation result is shown in Table -1.

[0032]

[Table 1]

表 - 1

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
P B T (重量部)	100	100	100	100
ホスホニトリル化合物 (重量部)	30	25	25	30
炭酸エステル (重量部)				
熱可塑性フェノール樹脂 (重量部)	20	20	20	20
シアヌル酸メラミン (重量部)		5		
メラム (重量部)			5	
P T F E (重量部)				0.5
G F (重量%)	30	30	30	30
U L 9 4 (2.5mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
引張強度 (MPa)	120	115	118	120
加水分解テスト後の引張強度 (MPa)	70	68	69	70

[0033] [Examples 1-3 of comparison] Each component shown in Table -1 was blended at a rate shown in Table -1, and was pelletized like the example 1. About this pellet, injection molding was performed like the example 1. An evaluation result is shown in Table -1.

[0034]

[Table 2]

表 - 2

	比較例-1	比較例-2	比較例-3
P B T (重量部)	100	100	100
ホスホニトリル化合物 (重量部)			30
炭酸エステル (重量部)		25	
熱可塑性フェノール樹脂 (重量部)	20	20	
シアヌル酸メラミン (重量部)	5	5	
メラム (重量部)			
P T F E (重量部)			
G F (重量%)	30	30	30
U L 9 4 (2.5mm)	HB	V-1	V-2
引張強度 (MPa)	130	90	120
PCT後の引張強度 (MPa)	72	45	70

[0035] An example 1 shows that with which a phospho nityrl compound and thermoplastic phenol resin were blended having high tensile strength, and excelling in fire retardancy, and excelling also in adding-water-proof resolvability. Examples 2-4 show that that with which a cyanuric-acid melamine, MEREMU, or PTFE was blended further in addition to a phospho nityrl compound and thermoplastic phenol resin also has high tensile strength, and is excellent in fire retardancy, and excellent also in adding-water-proof resolvability. The example 1 of comparison shows that fire retardancy is low, when the phospho nityrl compound is not contained, and from the example 2 of comparison, fire retardancy is in what blended thermoplastic phenol resin, the phosphoric ester, and the cyanuric-acid melamine low, and it does not come to accept it, but is understood that tensile strength and adding-water-proof resolvability are inadequate. The example 3 of comparison shows that fire retardancy is low, when it does not contain thermoplastic phenol resin, even if a phospho nityrl compound is blended.

[0036]

[Effect of the Invention] By carrying out flameproofing by the non-halogen system flame retarder, the fire-resistant polyester resin constituent of this invention suppresses the toxic and corrosive generation of gas at the time of fabrication and combustion, and is excellent in a mechanical property, adding-water-proof resolvability, a moldability, and fire retardancy, and very useful in light-gage [of a connector, a relay, a transformer member a case member, a coil bobbin, etc.], small electrical-and-electric-equipment parts, autoparts, a machine part, etc.

[Translation done.]